

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-030519

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.Cl.

D01F 6/14  
C08J 5/18  
// C08L 79:08

(21)Application number : 2000-213946

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 14.07.2000

(72)Inventor : NISHIO REI  
NAKAMURA TSUTOMU  
SADANOBU JIROU

(54) METHOD FOR PRODUCING POLYIMIDE FILM/FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a drawn polyimide film and a drawn polyimide fiber having high strength.

SOLUTION: A polyisoimide is drawn and then imidated. Preferably the polyisoimide is swollen with a solvent in the drawing and the polyisoimide is formed by introducing a polyamic acid into a solution of a condensation agent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**JP2002030519**

Publication Title:

**METHOD FOR PRODUCING POLYIMIDE FILM/FIBER**

Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a drawn polyimide film and a drawn polyimide fiber having high strength.

**SOLUTION:** A polyisoimide is drawn and then imidated. Preferably the polyisoimide is swollen with a solvent in the drawing and the polyisoimide is formed by introducing a polyamic acid into a solution of a condensation agent.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

*This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Stroke of Color, Inc.*

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-30519  
(P2002-30519A)

(43)公開日 平成14年1月31日(2002.1.31)

(51)Int.Cl.	識別記号	FI	テラコード(参考)
D 0 1 F 6/14		D 0 1 F 6/14	A 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	CFG	C 0 8 J 5/18	CFG 4 L 0 3 6
// C 0 8 L 79:08		C 0 8 L 79:08	

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願2000-213946(P2000-213946)

(22)出願日 平成12年7月14日(2000.7.14)

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 西尾 玲

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式  
会社岩国研究センター内

(72)発明者 中村 勤

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式  
会社岩国研究センター内

(74)代理人 10007/263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミドフィルム・繊維の製造法

(57)【要約】

【課題】 高強度の配向ポリイミドフィルム及び繊維を製造する。

【解決手段】 ポリイソイミドを延伸した後、イミド化する。なかでも延伸に際してポリイソイミドが溶剤によって膨潤していること、ポリイソイミドがポリアミド酸溶液を縮合剤溶液中に導入することによって形成せしめるものであることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイソイミドを延伸した後、イミド化することを特徴とする、ポリイミドフィルム及び繊維の製造法。

【請求項2】 延伸に際してポリイソイミドが溶剤によって膨潤していることを特徴とする、請求項1記載のポリイミド繊維およびフィルムの製造法。

【請求項3】 ポリイソイミドがポリアミド酸溶液を縮合剤溶液中に導入することによって形成せしめるものであることを特徴とする、請求項1、2記載のポリイミドフィルム及び繊維の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は配向したポリイミドフィルム及び繊維の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドはその優れた耐熱性や機械物性から幅広く工業的に利用されている。特に全芳香族ポリイミドは剛直な構造を持つことから特に高い耐熱性や機械物性を発揮することが期待される。しかしこのような剛直な全芳香族ポリイミドは不融不溶でありポリイミドの状態での成形加工が困難である。そこで前駆体の状態での成形がこころみられてきた。その主なものは、アミン成分と酸無水物の反応からなるポリアミド酸あるいはポリアミドエステル状態で繊維・フィルムに成型するものであるが、これらの方法でも配向によりポリイミドの物性を改良した例は限られたものしかない。

【0003】高分子論文集Vol. 65, No. 5, pp 282-290においてはポリパラフェニレンピロメリットイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液を製膜後乾燥し、得られたポリアミド酸フィルムを溶剤中で一軸に延伸したのちイミド化する方法が報告されている。得られたフィルムの引張り弾性率は、延伸倍率とともに向上し105 GPaに到達するが、引張り強度は0.2～

0.3 GPaといずれも低く実用に適するレベルにならない。

【0004】またポリイミド前駆体として、ポリパラフェニレンピロメリットイミドの前駆体としてポリアミドエステルを用いた例がある。例えばPolymer Preprints, Japan Vol. 41, No. 9 (1992) 3752-3754においては長鎖(炭素数10～18)のエステル基をポリマー鎖に導入した前駆体ポリアミドエステルを湿式紡糸したものを、延伸配向したのち加熱によりイミド化する方法が提案されている。しかしながら得られたポリイミド繊維の強度はたかだか0.46 GPaであり延伸による強度の改善は限られたものである。

【0005】その他のポリイミド前駆体として、イミドの構造異性体であるポリイソイミドを利用した報告がある。例えばMacromolecules 1992, 25, 4559-4568が挙げられる。しかしながら現在の所、このポリイソイミドの状態では延伸した例はなく、さらに熱処理することによって得られる強度の改善されたポリイミドフィルムの例はない。この様に配向により剛直な全芳香族ポリイミドの強度を大きく改善する延伸技術は未完成であった。

【0006】

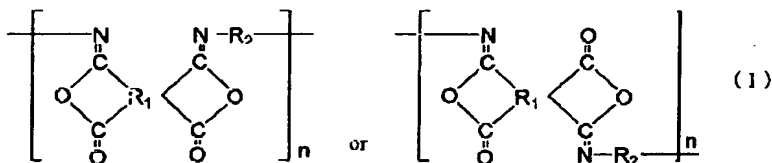
【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術では得られなかった、高強度の配向ポリイミドフィルム及び繊維の製造法に関わるものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明はポリイソイミドを延伸した後、イミド化することを特徴とするポリイミドフィルム及び繊維の製造法に関わる。本発明でいうポリイソイミドとは下記式(1)

【0008】

【化1】



【0009】(式中、R<sub>1</sub>は脂肪族基・単環式脂肪族基・単環式芳香族基・縮合多環式芳香族基・芳香族基が直接又は架橋員より相互に連結された非縮合多環式芳香族基からなる群より選ばれた4価の基を表す。またR<sub>2</sub>は脂肪族基・単環式脂肪族基・単環式芳香族基・縮合多環式芳香族基・芳香族基が直接又は架橋員より相互に連結された非縮合多環式芳香族基からなる群より選ばれた2価の基を表す。)で示されるポリイソイミド成分が5%以上のものであり、このましくは50%以上、さらにこのましくは80%以上である。

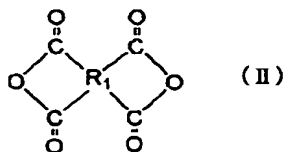
【0010】ポリイソイミドフィルム・繊維はその前駆体であるポリアミド酸を原料として用いて製造することができる。

【0011】(イ)ポリイソイミド前駆体の製造

ポリイソイミドの前駆体であるポリアミド酸は、溶媒中でジアミンと酸無水物を重合反応させることにより得られる。本発明において使用される酸無水物としては一般式(II)

【0012】

【化2】



【0013】(式中 $R_1$ は少なくとも4価の有機基を表す)で示される構造を有するものである。

【0014】酸無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 4, 5-チオフェンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 6, 7-フェナンスレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナンスレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 9, 10-フェナンスレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-テトラクロロナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、2, 2-

ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ピリジン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、等が挙げられるがこれに限るものではない。

【0015】本発明のポリアミド酸の重合に使用されるジアミンとしては下記式(III)

【0016】

【化3】



【0017】(式中 $R_2$ 脂肪族もしくは芳香族一般)で示されるものである。具体例として、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 4-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノアントラセン、2, 7-ジアミノアントラセン、1, 8-ジアミノアントラセン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノ(m-キシレン)、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 5-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノトルエンベンジジン、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ピリジン、1, 4-ビス(3-アミノフェニルスルホン)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルスルホン)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェニルチオエーテル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルチオエーテル)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニ-

ルスルホン、ビス(4-アミノフェニル)アミンビス(4-アミノフェニル)-N-メチルアミンビス(4-アミノフェニル)-N-フェニルアミンビス(4-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、1, 1-ビス(3-アミノフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)エタン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジブromo-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等が挙げられるがこれに限るものではない。

【0018】またポリアミド酸を重合する際の溶媒としては、ポリアミド酸を溶解し、縮合剤と反応しない溶媒であればよい。具体例としてはN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチルウレア、1, 3-ジピロピリイミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン、エチレングリコール、などの非プロトン性極性溶媒、ピリジン、2-ピコリン、3-ピコリ

ン、4-ピコリン、2, 3-ルチジン、2, 4-ルチジン、2, 5-ルチジン、2, 6-ルチジン、3, 4-ルチジン、3, 5-ルチジン、2, 6-ルチジン、などの複素芳香族化合物。クレゾール類などが挙げられる。

【0019】なおこれらの溶媒は四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンなどの有機ハロゲン化合物、ベンゼン、トルエン、ベンゾニトリル、キシレン、ソルベントナフサ、及びジオキサンのような他の溶媒と混合して使用することもできるがこれに限るものではない。

【0020】この発明におけるポリアミド酸を得るためには前記の有機溶媒中、ジアミンの使用量が酸無水物のモル数に対する比として好ましくは0.90~1.10であり、より好ましくは0.95~1.05で反応させポリアミド酸とすることが好ましい。

【0021】このポリアミド酸においてポリマーの末端を封止することが好ましい。末端封止剤を用いて封止する場合、その末端封止剤としては無水フタル酸及びその置換体、ヘキサヒドロ無水フタル酸及びその置換体、無水コハク酸及びその置換体、アミン成分としてはアニリン及びその置換体が挙げられるがこれに限るものではない。

【0022】(イ)ポリイソイミド成形前駆体の製造前駆体ポリアミド酸からポリイソイミドフィルム及び繊維を製造する方法としては限定するものではないが、次の方法をあげることができる。

【0023】(1)ポリアミド酸溶液中に縮合剤を投入しポリイソイミドに転化させたのち、フィルム・繊維に成型する。

【0024】(2)ポリアミド酸溶液をフィルムとしてキャスト、もしくはノズルからの紡糸をしたのち、ポリアミド酸溶液の溶媒を完全にもしくは部分的に除去してから縮合剤と反応させポリイソイミド化する。

【0025】(3)ポリアミド酸溶液をフィルムとしてキャストもしくはノズルからの紡糸し、縮合剤溶液に直接導入することによって、ポリイソイミド成形体を得る。

【0026】上記のうち(1)は用いるポリイソイミドが溶剤可溶の場合にのみ用いることができる。(2)および(3)はポリイソイミドが溶剤に可溶・不要にかかわらずもちいることができることから、剛直性の高いポリイミドを製造するさいに、好ましい方法である。

【0027】また(3)は後述する延伸にさいして、延伸性の高いポリイソイミドフィルム及び繊維が得られることから、特に好ましい方法である。

【0028】この時縮合剤としては、無水酢酸、無水安息香酸、トリフルオロ酢酸二無水物、のとき酸無水

物；ホスゲン、塩化チオニル、塩化トシル、塩化ニコチル等の塩化物；三塩化リン、亜リン酸トリフェニル、ジエチルリン酸シアニドの如きリン化合物；N，N' - ジシクロヘキシルカルボジイミドの如きN，N' - 2置換カルボジイミドといった縮合剤が上げられ、より好ましくはN，N' - ジシクロヘキシルカルボジイミドであるがこれに限るものではない。

【0029】またさらにイソイミド化の進行を容易にするために、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンといった三級脂肪族アミン；N，N-ジメチルアニリン、1，8-ビス（N，N-ジメチルアミノ）ナフタレンの如き芳香族アミン、ピリジン、ルチジン、キノリン、イソキノリン、1，8-ジアザビシクロ〔5，4，0〕ウンデセン、N，N-ジメチルアミノピリジンの如き複素環式化合物を反応促進剤として用いても良い。

【0030】上記（2）、（3）のポリイソイミドフィルム及び繊維を製造する方法においては、縮合剤を以下のような溶媒との溶液として用いることができる。溶液を構成する溶媒としては縮合剤を溶解し反応せず、かつ縮合剤溶液がポリイソイミドを実質的に溶解しない一般有機溶媒であればよい。特にこのましくは、縮合剤溶液がポリイソイミドを溶解しないが膨潤させるものを用いることで、後述する膨潤工程が不要となり、かつ延伸性の高いイソイミド膨潤体がえられる。

【0031】このような溶媒としてはN-メチル-2-ピロリドン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N'-ジエチルアセトアミド、等のアミド系溶媒及び芳香族・炭化水素・アルコール・ケトン・エステル・エーテル等の一般有機溶剤から選択することができる、特にN-メチル-2-ピロリドン、N，N'-ジメチルアセトアミドといった極性の高い溶媒がイミド化後に剛直性の高いポリイミドを与えるポリイソイミドを用いる場合に好ましく用いられる。

【0032】これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を併用しても良い。また得られるポリイソイミド成分は水分と反応しポリアミド酸に戻るもので、溶液は脱水されていることが好ましい。

【0033】縮合溶液中の縮合剤濃度は特定するものではないが、反応を十分に進行させるためには、好ましくは1%以上である。

【0034】縮合剤とポリアミド酸を反応させる際の反応温度は、特に規定するものではないが、縮合剤溶液の凝固点以上溶剤の沸点以下の温度を用いることができる。

【0035】上記（1）のようにポリアミド酸溶液に直接縮合剤を添加した場合、得られるポリイソイミドを再沈殿等の手法を用いて単離しても良い。この単離したポリイソイミドを溶媒に再溶解させ、フィルムとしてキャストもしくはノズルからの紡糸してもよい。この際の再

沈殿溶媒は特に限定するものではないが、水分を含まず縮合剤を溶解しなおかつポリイソイミドを溶解しない溶媒であれば良い。また再溶解せずに熔融状態でキャストもしくはノズルから紡糸しても良い。この際の温度は特に限定するものではないが、イミド化しない温度であることが好ましい。

【0036】また同様に上記（1）の手法において、ポリイソイミド形成後単離せずポリイソイミド溶液を直接フィルムとしてキャスト、もしくはノズルからの紡糸してもよい。

【0037】上記（2）のようにポリアミド酸溶液をフィルムとしてキャスト、もしくはノズルからの紡糸したのち、ポリアミド酸溶液の溶媒を完全にもしくは部分的に除去してから縮合剤と反応させポリイソイミド化する場合の溶媒を除去する方法としては、減圧もしくは常圧における加熱による除去、またより低沸点溶媒に浸漬し、溶媒置換を行った後の減圧もしくは常圧における加熱による除去が挙げられるがこれに限られるものではない。

【0038】上記（3）のようにポリアミド酸溶液をフィルムとしてキャスト、もしくはノズルから紡糸し、縮合溶液に直接導入することによって、ポリイソイミド成形体を得る方法におけるポリアミド酸溶液の縮合剤溶液への導入方法は、一般に知られている湿式ならびに乾湿式成形方法等のいかなる方法を用いても良い。この製膜方法としてはダイ押し出しによる工法、アプリケーションを用いたキャスト、コーターを用いる方法などが例示されるがこれに限定されるものではない。また湿式紡糸、ドライジェット紡糸などの紡糸方法が例示されるがこれに限定されるものではない。また縮合剤の不活性化を防ぐためにもこれらの工程は低湿度雰囲気下で行うことが好ましい。

【0039】（ウ）延伸

前述の（1）、（2）、（3）により得られたポリイソイミドを延伸することでポリイソイミドの延伸体を得る。以下その詳細について述べる。

【0040】ポリイソイミドの延伸方法としては乾式延伸・湿式延伸等が挙げられるが、特に限定されるものではない。より延伸倍率を上げるためには湿式延伸が好ましく、またこれらを組み合わせても良い。乾式延伸における加熱温度としては特にこれを限定するものではない。

【0041】延伸に際して、ポリイソイミドが溶剤で膨潤した状態であることが好ましい。ポリイソイミドが溶剤で膨潤した状態で延伸することで、均一かつ高倍率の延伸をおこなうことが可能である。

【0042】ポリイソイミドを膨潤するのに用いる溶剤としては、ポリイソイミドを実質的に溶解させずに、膨潤させる溶剤であれば特に限定するものではない。このような溶媒としては例えばN-メチル-2-ピロリド

ン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N'-ジエチルアセトアミド、等のアミド系溶媒及び芳香族、炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、エーテルといった一般有機溶剤が挙げられるが、これに限定されるものではない。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。さらにポリイソイミド化に用いた溶媒をそのまま用いることがより好ましい。また得られるポリイソイミド成分は水分と反応しポリアミド酸に戻るの、溶液は脱水されていることが好ましい。膨潤溶液中への浸漬時間としては、十分膨潤する時間であれば良い。

【0043】膨潤したポリイソイミドフィルムもしくは繊維の膨潤度はとくに限定するものではないが、好ましくは10~3000%であり、より好ましくは100~2000%である。この際の膨潤度は膨潤した状態と乾燥した状態の重量の比から算出した。すなわち、乾燥状態の重さをW1、膨潤時の重さをW2とした場合

$$(W2 / W1 - 1) \times 100 = \text{膨潤度}$$
として算出した。

【0044】得られたポリイソイミドの延伸体は、延伸後貧溶媒で洗浄し溶媒置換しても良い。この際の貧溶媒としては、炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、エーテルといった一般有機溶剤が挙げられるが、これに限定されるものではない。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。延伸方法は、一般に知られているいかなる方法を用いても良い。二軸延伸においては同時及び逐次延伸のいずれを用いても良い。また延伸は溶剤中、空气中、不活性雰囲気中、また加熱した状態でも良い。延伸の際の温度としては溶剤が揮発しない程度であれば良い。

【0045】(エ)イミド化

前述の方法で製造したポリイソイミドをイミド化する。この方法はいかなる方法を用いても良いが、好ましい方法としては加熱による熱処理が挙げられる。この熱処理方法としては熱風加熱、真空加熱、赤外線加熱、マイクロ波加熱の他、熱板、ホットロールを用いた接触による加熱などが例示できるがこれに限定されるものではない。これらの工法を用いて50~500℃の間で熱処理することでポリイミドを得る。この際段階的に温度をあげることイミド化を進行させることが好ましい。イミド化を十分行うことにより、耐加水分解性の良いフィルムが得られる。

【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明方法をさらに詳しく具体的に説明する。ただしこれらの実施例は本発明の範囲が限定されるものではない。

【0047】なおポリアミド酸の対数粘度は、NMP中ポリマー濃度0.5g/100mlで35℃で測定したものである。また膨潤度は膨潤した状態と乾燥した状態

の重量の比から算出した。すなわち、乾燥状態の重さをW1、膨潤時の重さをW2とした場合

$$(W2 / W1 - 1) \times 100 = \text{膨潤度}$$

として算出した。また強伸度測定は25mm×5mmのサンプルを用い、引張り速度2mm/minで行いオリエンテックUCT-1Tによって測定を行ったものである。

【0048】(ア)ポリアミド酸溶液の作成

温度計・攪拌装置及び原料投入口を備えた反応容器に、窒素雰囲気下モレキュラーシーブスで脱水したN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略す)910mLをいれ、さらにパラフェニルジアニミン19.9gを加えた後に完全に溶解した後、氷浴下0℃まで冷却した。この冷却したジアニミン溶液に無水ピロメリット酸40.1gを添加し反応せしめた。反応温度は25℃まで上昇し冷却した状態でさらに一時間反応させた。さらに室温下2時間反応させたのちアニリン0.011gを添加しさらに30分反応させた。反応終了後窒素雰囲気下で過したのち脱泡し、ポリアミド酸溶液を得た。この溶液の対数粘度は4.12であり最終的なポリマー濃度は6wt%となった。

【0049】(イ)ポリイソイミド前駆体の製造

温度コントローラー、攪拌装置を備え付けた容器にN、N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(以下DCCと略す)濃度15wt%のNMP溶液を投入し、45℃に加熱し、DCC浴を作成した。また上記(ア)で作成したポリアミド酸溶液を、ガラス基板上に厚み1.0mmのドクターブレードを用いてキャストした。これを前述のDCC浴に導入し10分反応固化させたのちガラス基板上から剥離し、さらに10分計20分反応させポリイソイミドフィルムを得た。

【0050】(ウ)延伸

前述のポリイソイミドをNMP:トルエン=25:75に室温下15分浸漬させた後、120mm四方のフィルムに切り出し、支持部材の間にたるみの無い様に張り渡して設置し、そのイソイミドフィルムの両端をチャックで固定した。この際のフィルムの膨潤度は1780%であった。これを室温下TD方向1.5倍、MD方向2.2倍に5mm/secの速度で逐次に延伸した。

【0051】延伸後フィルムが延伸機に取り付けられた状態で二対の支持部材に固定した状態で延伸機からはずし、イソプロパノール中に室温下10分浸漬しイミド前駆体から溶剤などを抽出して再度凝固させた。

【0052】(エ)イミドの製造

(ウ)で製造したポリイソイミドを枠固定した後、乾燥機で熱処理を行った。すなわち80℃で5分、200℃10分、250℃8分、350℃5分、380℃5分と段階的に温度を上げイミド化させ、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚みは12μ



m、MD方向の引張り弾性率は20.0 GPa、引張り強度は0.49 GPa、伸度は6.0%であった。  
【0053】

【発明の効果】本発明の方法を用いることで、延伸配向により力学特性の改善されたポリイミドフィルム及び繊維が製造できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 定延 治朗  
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社  
岩国研究センター内

Fターム(参考) 4F071 AA60 AF13 AF45 BA02 BB02  
BB12 BB13 BC01 BC02  
4L035 EE08 FF01 MD01